

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Official Gazette for Unexamined Patents (A)

(11) Kokai Patent No. Sho 59(1984)-193,233

(43) Kokai Date: November 1, 1984

(51) Int. Cl. ³ :	Identification Symbols:	Internal File No.
C22C 9/00	CCA	6411-4K

Number of Inventions: 1

Request for Examination: Not Requested (Total of 9 Pages)

(54) COPPER ALLOY

*pt + p 13 - 16
p. 17 Product*

(21) Application No. Sho 58(1983)-65,265

(22) Filing Date: April 15, 1983

(72) Inventors: Katami Sugii
Tokyo Shibaura Denki Co., Ltd., Yokohama Metal Factory, 8
Shinsugita-cho, Isoko-ku, Yokohama-shi

Shigeko Yamane
Tokyo Shibaura Denki Co., Ltd., Yokohama Metal Factory, 8
Shinsugita-cho, Isoko-ku, Yokohama-shi

Haruko Matsujima
Tokyo Shibaura Denki Co., Ltd., Kobunshitsunai, 1-26-5
Toranomon, Minato-ku, Tokyo-to

Koichi Tejima
Tokyo Shibaura Denki Co., Ltd., Central Research
Laboratory, 1, Shoko Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi

Tetsuo Fujiwara
Tokyo Shibaura Denki Co., Ltd., Central Research
Laboratory, 1, Shoko Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi

- (71) Applicant: Toshiba Co., Ltd.
72, Hasegawa-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi
- (74) Agent: Norisuke Sokube, Patent Attorney, and one other

Specification

1. Title of the Invention

COPPER ALLOY

2. Scope of Patent Claim

(1) A copper alloy containing either one or both chromium and zirconium so that the chromium content is 0.01 – 2.0 wt% and the zirconium content is 0.005 – 1.0 wt%.

(2) The copper alloy in claim 1, wherein copper - 0.01% - 2.0 wt% chromium alloy, copper - 0.005 – 1.0 wt% zirconium alloy, or copper - 0.01 - 2.0 wt% chromium – 0.005 – 1.0 wt% zirconium alloy contains one or two or more of group 1 elements and/or group 2 elements:

Group 1 elements:

Ni, Sn, Fe, Co, Zn, Ti, Be, B, Mg, P, Ag, Si, Mn, Cd, Al,
rare-earth elements, Ca, Ge

Group 2 elements:

Nb, V, Hf, Mo, W, Y, La, Ta, Ga

(3) The copper alloy in claim 1, where the size of the dispersion product is 50 μm or smaller.

(4) The copper alloy in claim 1, wherein the distribution of dispersion product with a size of 0.5 – 50 μm is 100 – 100,000 dispersion products/ mm^3 .

3. Detailed Description of the Invention

[Industrial Field of the Invention]

The present invention pertains to copper alloys with both electrical conductivity and strength.

[Prior Art and Problems]

Precipitation-hardened-type copper alloys are metal materials with high electrical conductivity and high strength and are used in a variety of products. The strength of this type of alloy rises with an increase in the solution-annealing temperature. However, if the solution-annealing temperature exceeds 980°C, the crystal particles of the alloy will become coarse and texture will become rough during working, leading to a poor appearance. There is a demand for stronger materials with which this problem does not occur. Moreover, although attempts have been made to add a variety of substances to these copper alloys, material strength and electrical conductivity are opposing properties and therefore, stronger metal materials with high electrical conductivity are often difficult to obtain. In addition, if the element that is added is active, there is also a problem in that satisfactory products often cannot be obtained with good yield.

[Object of the Invention]

Taking into consideration the above-mentioned points, the object of the present invention is to present copper alloys having high electrical conductivity and even greater strength [that can be produced] with a good yield.

[Summary of the Invention]

As a result of performing research on precipitation-hardened-type copper alloys, the present inventors made clear the fact that the above-mentioned object can be accomplished by presenting Cr copper, Zr copper, and Cr-Zr copper alloys, preferably Cu – 0.01 – 2.1 wt% Cr alloys, Cu – 0.005 – 1.0 wt% Zr alloys, or Cu – 0.01 – 2.0 wt% Cr – 0.005 – 1.0 wt% Zr alloys.

Furthermore, they showed that the above-mentioned object can be more easily accomplished by adding appropriate amounts of various additives to the above-mentioned alloys.

They further clarified the fact that the above-mentioned object can be readily accomplished by distributing precipitation product appropriately in the above-mentioned alloys.

They also clarified the fact that the above-mentioned object can be easily accomplished by using an appropriate method of producing the above-mentioned alloys.

Each of these is discussed below:

First, the method of producing the copper alloys of the present invention will be described. Figure 1 is a block diagram of this production method.

The main process is characterized by the casting process, the solution-annealing process and the cold-drawing process. There are other various processes used in the present invention.

First, a lower oxygen content is preferred for the melting process. Specifically, 100 ppm or less, further 80 ppm or less, and particularly 60 ppm or less, is preferred. This is because the copper alloys of the present invention contain Cr and Zr, which have strong affinity for oxygen, and therefore readily form nonmetallic inclusion products, such as oxides, etc. These nonmetallic inclusion products lead to surface defects (peeling, scratching, blistering, cracking) and have detrimental effects on plating properties (for instance, Ag, Ni, Sn, solder, etc., plating), capacity for repeated bending, conductivity, and strength. Consequently, these problems can be solved by reducing the oxygen content.

The following six methods are methods of reducing oxygen:

(1) It is preferred that when a carbon crucible or a stamped crucible of magnesia, etc., is used for melting, carbon is introduced into the molten materials or melt.

(2) It is preferred that the carbon used in (1) is of high purity (purity of 90% or higher), and it is further preferred that it is super-high-purity carbon (purity of 95% or higher).

(3) It is preferred that the return¹ material is easily introduced so that elements with a strong oxygen affinity contained in the return¹ material can be actively used in removing the oxygen.

(4) It is preferred that the parent alloy is introduced after meltdown of the molten materials (copper base) and then Zr is introduced in order to prevent a mixing of impurities and gases contained in the parent alloy.

(5) It is preferred that the Zr is added in several batches for removal of the oxygen and for addition as a composition element.

(6) It is preferred that the surface of the melt is covered with an inert gas after meltdown of the molten materials (copper base).

The yield of the added elements can also be improved by reducing the amount of oxygen using the above-mentioned means.

On the other hand, although the hydrogen is increased when the oxygen is reduced, it is preferred that this hydrogen also is kept to a low concentration, specifically 10 ppm or less, further 5 ppm or less, and particularly 3 ppm or less, is preferred. This is because [hydrogen] becomes a source of blistering during heat treatment.

The method whereby electrolytic copper is added to the copper base is preferred as a method for reducing the amount of hydrogen.

As previously described, a copper alloy with good plating performance, capacity for repeated bending, electrical conductivity, and strength and with few surface defects can be obtained by using the melting method whereby the

¹ Translator's note: Transliteration of phonetic characters.

amount of oxygen and the amount of hydrogen are reduced. This is particularly effective for the chromium and zirconium copper alloys of the present invention.

The casting process will be discussed next. The copper alloys of the present invention contain Zr and Cr and therefore, inclusion product readily penetrates the ingot surface and melt wrinkling and cracking at the ingot surface readily occur. Consequently, it is preferred that the casting path (for instance, the tuy², tundish, funnel, etc.) and mold is sealed with inert gas. Moreover, the capacity for repeated bending is improved by making smaller the dispersion product contained in the alloy. In order to do this, it is preferred that the casting rate is 5°C/second or faster, further, 10°C/second or faster, and particularly 15°C/second or faster. Moreover, continuous casting is the preferred casting method, and this also has economic effects. It is also preferred that the melt is quenched in order to avoid the formation of coarse crystals from the Cr, Zr and other additional elements. This method will improve workability and shorten the process when casting and solution annealing are simultaneously performed.

Consequently, by means of this casting method, melt wrinkling and cracking and penetration of the ingot by inclusion product can be easily prevented and a predetermined composition can be easily obtained. Therefore, the desired copper alloy of the present invention is easily obtained.

Next, the surface grinding process will be described. After casting, the surface cracks and melt wrinkles on the ingot surface are removed in order to improve the yield of the final product. This process can be omitted if there are no

² Translator's note: Transliteration of phonetic characters.

surface defects, such as melt wrinkling, etc.

The hot-drawing process will now be described. This process is the process whereby the finished product is brought to the desired dimensions. Hot drawing and solution annealing can both be accomplished by setting the final temperature of hot drawing at $600^{\circ}\text{C} - 850^{\circ}\text{C}$, preferably $700^{\circ}\text{C} - 820^{\circ}\text{C}$, particularly $750 - 800^{\circ}\text{C}$, and then quenching. Therefore, the process can be simplified. There will be a reduction in the electrical conductivity of the copper alloy if the final temperature at this time is too high, and if the temperature is too low, there will be a reduction in strength. Consequently, when this process is used for solution annealing as well, a high-strength copper alloy of high conductivity is obtained by setting the final temperature of this process within the above-mentioned range.

The solution-annealing process will now be described. As a result of performing experimental research, the inventors showed that copper alloys with good strength, ductility, capacity for repeated bending, and electrical conductivity can be obtained by solution annealing at a solution-annealing temperature of $600 - 850^{\circ}\text{C}$, preferably $700 - 820^{\circ}\text{C}$, and particularly $750 - 800^{\circ}\text{C}$. Moreover, solution annealing will have more of an effect on strength with a faster cooling rate. Specifically, [the inventors] showed that air cooling, and further, water cooling, are preferred. Moreover, since this method does not involve raising the temperature, it is more efficient in terms of energy. This solution annealing can be included in the casting process or the hot-drawing process and in such a case, the entire process is shortened.

A high-strength copper alloy with high electrical conductivity can be obtained by controlling the solution-annealing temperature and cooling rate as previously described.

The cold-drawing process will now be described. By means of the present invention, it is possible to obtain a copper alloy that is even stronger and has a good capacity for repeated bending by introducing this process. A higher draft is preferred. Specifically 70% - 99%, further 80% - 95%, and particularly 85% - 90%, is preferred. By means of this cold drawing, the copper alloy is hardened and the precipitation product is made finer and as a result, strength and the capacity for repeated bending are improved. However, if the draft is too high, there will be a reduction in ductility, while if it is too low, the product will not be strong.

The aging process will now be described: It is possible to give the copper alloy strength, electrical conductivity and toughness by combining this process with the previous cold drawing process and aging at a temperature of 300°C – 500°C, preferably 350°C – 500°C, and particularly 400°C – 450°C. In this case, softening will occur if the temperature is too high, while if it is too low, capacity for repeated bending will be diminished.

Consequently, by means of this cold-drawing process and aging process, it is possible to obtain a composition that is preferred in terms of strength, capacity for repeated bending, ductility, and etching performance by controlling the draft and aging temperature. Consequently, by using the above-mentioned method for the copper alloys of the present invention, it is possible to present

copper alloys that are even stronger and have a high conductivity and [are produced with a] good yield.

Next, the size of the dispersion product and its distribution will be explained. The term "size of the dispersion product" used in the present invention means the diameter of the smallest circle containing this dispersion product when the dispersion product is observed under a microscope. By means of the present invention, the size of the dispersion product should be 50 μm or smaller. This is because if the dispersion product is too large, bending capacity and etching performance will be diminished. Moreover, it is preferred that the distribution of the 0.5 – 50 μm precipitation product is 100 precipitation products/ mm^3 – 100,000 precipitation products/ mm^3 . This is because the size of the precipitation product, which essentially has an effect on mechanical properties, is 0.5 – 50 μm and if there is too much precipitation product of this size, there will be a reduction in bending capacity, while if there is too little, there will be a reduction in strength and plating performance. Furthermore, good bending capacity, etching performance and strength will be obtained if either the size or the distribution of the precipitation product is within the above-mentioned ranges, but it is further preferred that they are both within the above-mentioned ranges.

Consequently, copper alloys with good plating performance, etching performance, electrical conductivity, repeated bending capacity, and strength can be presented by using the above-mentioned copper alloy composition.

[Copper alloys] are produced by the following method in order to bring the size and the distribution of the precipitation product to within the above-mentioned ranges.

First, a Cu alloy containing Cr, Zr, etc., is made, for instance, by continuous casting as described below: That is, melting and casting are started from a melt temperature of 1,000 – 1,400°C, preferably 1,100 – 1,300°C, and particularly 1,150 – 1,250°C and then [the product] is solidified at a cooling rate of 5°C/second or faster, preferably 10°C/second or faster, and particularly 15°C/second or faster. Too slow a cooling rate is undesirable because the precipitation product will become large.

Once hot rolling and cold rolling have been performed, solution annealing is performed. The product is finished to a predetermined size by cold drawing, such as cold rolling, etc., at a draft of 70% - 99%, preferably 80% - 95%, and particularly 85% - 90%. Aging and hardening are performed by heating for several hours at 300 – 550°C, preferably 350°C – 500°C, and particularly 400°C – 450°C.

The copper alloys made in this way are Cu alloys in which fine precipitation product is uniformly dispersed in the Cu alloy and therefore, they are copper alloys with very good bending capacity and hardness.

Next, the components will be described: By adding and dispersing the Zr and Cr, it is possible to improve strength without reducing electrical conductivity, but when the amount is too high, there will be a reduction in electrical conductivity and workability, while if the amount is too small, strength and heat

resistance will be insufficient. Consequently, it is preferred that 2% or less, for instance, 0.01 – 2.0 wt%, Cr and 1.0% or less, for instance, 0.005 – 1.0 wt%, Zr is added to these alloys. Moreover, Cr and Zr are extremely active metals and they have strong affinity with oxygen. Therefore, they readily form oxides upon melting. Moreover, plating performance readily deteriorates. Consequently, when there is a particular need for [a good] yield of the production method and plating performance, it is preferred that the amount of Cr is within a range of 0.01 – 0.4 wt% and the amount of Zr is within a range of 0.005 – 0.1 wt%. In addition, it is possible to present copper alloys that are easily produced while maintaining strength and electrical conductivity by reducing the amounts of Zr and Cr and adding another inactive element. High-temperature strength increases on the order of Cu-Cr alloys, Cu-Zr alloys, and Cu-Cr-Zr alloys, and therefore, these are ideal for materials that require high-temperature strength, such as lead pins and lead frames.

Next, copper alloys to which additional components have been added will be discussed. Copper alloys that can readily accomplish the object of the present invention can be presented by adding the following group 1 elements and/or group 2 elements to Cu-Cr alloys, Cu-Zr alloys, or Cu-Cr-Zr alloys in accordance with the desired properties:

The group 1 elements are Ni, Sn, Fe, Co, Zn, Ti, Be, B, Mg, P, Ag, Si, Mn, Cd, Al, rare-earth elements, Ca and Ge.

The group 2 elements are Nb, V, Hf, Mo, W, Y, La, Ta, and Ga.

First, the group 1 elements will be described. With respect to these elements, the inventors clarified the fact that copper alloys that are capable of accomplishing the object of the present invention as a result of the combined effects [of the elements] can be presented by adding group 1 elements within the following ranges to Cu-Zr alloys, Cu-Cr alloys, and Cu-Cr-Zr alloys with the above-mentioned composition.

It is preferred that the composition range of Ni is 0.005 – 10 wt%, further 0.05 – 5.0 wt%, and particularly 0.1 – 2.0 wt%. This is because it is possible to improve strength by adding Ni, but if too much is added, electrical conductivity will be diminished, while if too little is added, it will have no effect.

The Sn content is preferably 0.005 – 10 wt%, further 0.05 – 5.0 wt%, and particularly 0.1 – 2.0 wt%. This is because strength can be improved by adding Sn, but if too much is added, electrical conductivity will be reduced, while if too little is added, it will have no effect.

The Fe content is preferably 0.005 – 5.0 wt%, further 0.01 – 1.0 wt%, and particularly 0.05 – 0.5 wt%. This is because strength can be improved by adding Fe, but if too much is added, electrical conductivity and solder durability will be reduced, while if too little is added, it will have no effect.

The Co content is preferably 0.005 – 5.0 wt%, further 0.01 – 1.0 wt%, and particularly 0.05 – 0.5 wt%. This is because strength can be improved by adding Co, but if too much is added, there will be a reduction in electrical conductivity, while if too little is added, it will have no effect.

The Zn content is preferably 0.005 – 10 wt%, further 0.01 – 2.0 wt%, and particularly 0.05 – 0.5 wt%. This is because strength will be improved by adding Zn, but if too much is added, there will be a reduction in solder durability, but if too little is added, it will have no effect.

The Ti content is preferably 0.005 – 5.0 wt%, further 0.05 – 1.0 wt%, and particularly 0.05 – 0.5 wt%. This is because it is possible to improve strength and prevent the formation of coarse crystal particles, but if too much is added, there will be a reduction in electrical conductivity, while if too little is added, it will have no effect.

The Be content is preferably 0.001 – 2.0 wt%, further 0.01 – 1.0 wt%, and particularly 0.05 – 0.5 wt%. This is because strength is improved by adding Be, but if too much is added, cost will increase, while if too little is added, it will have no effect.

The B content is preferably 0.001 – 1.0 wt%, further 0.01 – 0.5 wt%, and particularly 0.05 – 0.5 wt%. This is because it is possible to improve strength and prevent the formation of coarse crystal particles by adding B, but if too much is added, there will be a reduction in workability, while if too little is added, it will have no effect.

The Mg content is preferably 0.001 – 2.0 wt%, further 0.01 – 0.5 wt%, particularly 0.01 – 0.1 wt%. This is because strength and deoxidizing capacity are improved by adding Mg, but if too much is added, there will be a reduction in electrical conductivity and workability, while if too little is added, it will have no effect.

The P content is preferably 0.001 – 1.0 wt%, further 0.005 – 0.2 wt%, and particularly 0.01 – 0.05 wt%. This is because strength and deoxidizing capacity can be improved by adding P, but if too much is added, there will be a reduction in conductivity and solder durability, while if too little is added, it will have no effect.

The Ag content is preferably 0.001 – 3.0 wt%, further 0.005 – 0.5 wt%, and particularly 0.01 – 0.05 wt%. This is because strength is improved by adding Ag, but if too much is added, cost will increase, while if too little is added, it will have no effect.

The Si content is preferably 0.001 – 5.0 wt%, further 0.01 – 0.5 wt%, and particularly 0.02 – 0.1 wt%. This is because it is possible to improve strength, improve deoxidizing capacity, and prevent the formation of coarse crystal particles by adding Si, but when too much is added, there will be a reduction in electrical conductivity, while if too little is added, it will have no effect.

The Mn content is preferably 0.001 – 10 wt%, further 0.01 – 1.0 wt%, and particularly 0.02 – 0.1 wt%. This is because strength and deoxidizing capacity are improved by adding Mn, but if too much is added, there will be a reduction in electrical conductivity, while if too little is added, it will have no effect.

The Cd content is preferably 0.001 – 5.0 wt%, further 0.01 – 0.2 wt%, and particularly 0.02 – 0.1 wt%. This is because strength is improved by adding Cd, but if too much is added, there will be an increase in cost and a reduction in workability, while if too little is added, it will have no effect.

The Al content is preferably 0.001 – 10 wt%, further 0.005 – 1.0 wt%, and particularly 0.05 – 0.5 wt%. This is because strength and deoxidizing capacity are improved by adding Al, but if too much is added, there will be a reduction in conductivity and workability, while if too much is added, it will have no effect.

The content of rare-earth elements is preferably 0.001 – 2.0 wt% further, 0.05 – 0.5 wt%. This is because strength and deoxidizing capacity are improved by adding rare-earth elements, but if too much is added, there will be an increase in cost and a reduction in workability, while if too little is added, they will have no effect.

The Ca content is preferably 0.001 – 1.0 wt%, and further 0.01 – 0.1 wt%. This is because deoxidizing capacity and grindability are improved by adding Ca, but if too much is added, there will be a reduction in workability, while if too little is added, it will have no effect.

The Ge content is preferably 0.001 – 5.0 wt%, and further 0.01 – 0.1 wt%. This is because strength is improved and preventing the formation of coarse crystal particles is facilitated by adding Ge, but if too much is added, there will be a reduction in electrical conductivity, while if too little is added, it will have no effect.

Next, group 2 elements will be described. These elements are also preferred as additional elements of high-strength copper alloys with high electrical conductivity. These elements are effective, whether used alone or together with the group 1 elements.

This is because strength is improved and preventing the formation of coarse crystal particles is facilitated by adding Nb, but if too much is added, there will be a reduction in electrical conductivity and workability, while if too little is added, it will have no effect. Consequently, the Nb content is preferably 0.005 – 5.0 wt%, further 0.01 – 0.5 wt%, and particularly 0.1 – 0.5 wt%.

Strength is improved and it is possible to prevent the formation of coarse crystal particles by adding V, but if too much is added, there will be a reduction in electrical conductivity and workability, while adding too little will have no effect. Consequently, the amount of V is preferably 0.005 – 5.0 wt%, further 0.01 – 0.5 wt%, and particularly 0.1 – 0.5 wt%.

It is possible to improve strength and prevent the formation of coarse crystal particles by adding Hf, but if too much is added, there will be a reduction in electrical conductivity and workability, while if too little is added, it will have no effect. Consequently, the Hf content is preferably 0.005 – 5.0 wt%, further 0.01 – 0.5 wt%, and particularly 0.05 – 0.5 wt%.

It is possible to improve strength and prevent the formation of coarse crystal particles by adding Mo, but if too much is added, there will be an increase in cost and a reduction in workability, while if too little is added, it will have no effect. Consequently, the preferred Mo content is 0.001 – 2.0 wt%, and further 0.05 – 0.5 wt%.

It is possible to improve strength and prevent the formation of coarse crystal particles by adding W, but if too much is added, there will be an increase in cost and a reduction in workability, while if too little is added, it will have no

effect. Consequently, the preferred W content is 0.001 – 2.0 wt%, and further 0.05 – 0.5 wt%.

Strength and deoxidizing capacity are improved by adding Y, but if too much is added, there will be an increase in cost and a reduction in workability, while if too little is added, it will have no effect. Consequently, the preferred Y content is 0.001 – 2.0 wt%, and further 0.05 – 0.5 wt%.

Strength and deoxidizing capacity are improved by adding La, but if too much is added, there will be an increase in cost and a reduction in workability, while if too little is added, it will have no effect. Consequently, the preferred La content is 0.001 – 2.0 wt%, further 0.01 – 0.5 wt%, and particularly 0.01 – 0.1 wt%.

It is possible to improve strength and prevent the formation of coarse crystal particles by adding Ta, but if too much is added, there will be a reduction in conductivity and an increase in price, while if too little is added, it will have no effect. Consequently, the preferred Ta content is 0.001 – 2.0 wt%, and further 0.05 – 0.5 wt%.

It is possible to improve strength and prevent the formation of coarse crystal particles by adding Ga, but if too much is added, there will be a reduction in electrical conductivity, while if too little is added, it will have no effect. Consequently, the preferred Ga content is 0.001 – 5.0 wt%, and further 0.01 – 0.1 wt%.

It is possible to improve strength and prevent the formation of coarse crystal particles by adding Sb, but if too much is added, there will be a reduction

in electrical conductivity and workability, while if too little is added, it will have no effect. Consequently, the preferred Sb content is 0.001 – 5.0 wt%, and further 0.01 – 0.1 wt%.

The group 1 elements and the group 2 elements were described above, but these elements should be selected as needed based on the properties required of the copper alloy. Examples of these properties are plating performance, electrical conductivity, bending capacity, heat resistance, mechanical strength, etc. For instance, when plating performance and strength are important, Mg, Mn, Y, La, etc., should be selected as the additional elements, while if bending capacity and strength are important, Nb, V, Hf, Al, Ge, Ga, Sb, etc., should be selected as the additional elements.

Moreover, products that require these properties include lead frames, lead pins, high-strength electrical wires, molds for casting, molds for continuous casting, rolls for amorphous alloy production, electrodes for resistance welding, heat-exchanger parts (fins, pipes, diaphragms, etc.), cell containers, ornamentation, bimetals, members for glass molding, vacuum containers, welding torches, lead wires, etc.

Typical examples of preferred components, production methods, textures and uses described above are listed in Table 1.

Furthermore, Cu-Cr-Zr alloys of 0.3 – 0.7 wt% Cr and less than 0.1 wt% Zr and Cu-Cr-Zr alloys of less than 0.3 wt% Cr and 0.1 – 0.5 wt% Zr similarly provided the preferred properties and texture.

Table 1
Preferred typical examples

Component	Melting (continuous casting) Carbon introduced to carbon crucible or melt (30 ppm O ₂ or less)	Production conditions	Properties	Texture	Use (other)
Cu - Cr - Zr 0.5-1.0 0.5-1.0		Solution annealing 700-800°C, preferably 700-750°C, Cold drawing 70% or more, preferably 85-90% Aging 400-500°C, preferably 450-500°C	Electrical conductivity Δ Heat resistance (Strength) Repeated bending capacity Δ Plating performance, solderability Δ	Δ	Electrode materials, welding torches, spring materials
Cr-Zr Cu - Cr - Zr 0.3-0.7 0.1-0.5	"	Solution annealing 700-800°C, preferably 750-800°C, Cold drawing 70% or more, preferably 85-90% Aging 400-500°C, preferably 400-450°C	Electrical conductivity (O) Heat resistance (Strength) Repeated bending capacity (O) Plating performance, solderability (O)	(O)	Electrical wiring in general (") Vacuum containers Molds Bimetals
Cu - Cr - Zr <0.3 <0.1	"	Solution annealing 750-850°C, preferably 800-850°C, Cold drawing 70% or more, preferably 85-90% Aging 350-450°C, preferably 350-400°C	Electrical conductivity (O) Heat resistance (Strength) Repeated bending capacity Δ Plating performance, solderability (O)	O	Electrical wiring in general (aerial wiring, cables, stranded wires)
Cu - Cr - Zr 0.5-1.0 0.5-1.0 A (Si, Ge, Mg, B, Ag 0.001-0.10)	"	Solution annealing 700-800°C, preferably 700-750°C, Cold drawing 70% or more, preferably 85-90% Aging 400-550°C, preferably 450-500°C	Electrical conductivity Δ Heat resistance (Strength) Repeated bending capacity O Plating performance, solderability Δ	O	Electrode materials, welding torches Spring materials
Cu - Cr - Zr Zr-X 0.3-0.7 0.1-0.5 B	"	Solution annealing 700-800°C, preferably 750-800°C, Cold drawing 70% or more, preferably 85-90%	Electrical conductivity (O) Heat resistance (Strength) Repeated bending capacity (O)	(O)	Electrical wiring in general (") Bimetals Vacuum containers

Fe, Ni, P, Sn, Ag Cd 0.005-1.0 + A (except Ag)		Aging 450-550°C, preferably 450-500°C	Plating performance, solderability (O) (O)		
Cu - Cr - Zr <0.3 <0.1 C (Ti, Be, Co, Y, Al, Mn, Zn 0.005-3.0 +A)	"	Solution annealing 700-800°C, preferably 750-800°C, Cold drawing 70% or more, preferably 85-90% Aging 450-600°C, preferably 500-550°C	Electrical conductivity Heat resistance (Strength) Repeated bending capacity Plating performance, solderability O (O) O O	O	Spring materials Electrode materials

[Examples of the present invention]

Samples 1 through 17 shown in Table 2 were made, the properties were investigated, and these results are shown in Table 2. Moreover, samples 18 through 28 [Comparative Examples] were made and their results are listed in Table 2 with the Examples.

As is clear from this table, Cu alloys that use the components, texture and production method of the present invention are effective. The same results can also be obtained with compositions other than those shown in 1 through 17.

Table 2

	No.	Chemical components			Production method			Texture Distribution of dispersion product*	Properties		Electrical conduct- ivity	Repeated bending capacity	Plating perform- ance	Overall evaluation
		Cr	Zr	Other	O ₂ content	Argon seal	Solution annealing and aging		Strength					
Examples of the present invention	1	0.6	--	--	11	Seal	yes	3800 P/mm ²	O	O	O	O	O	O
	2	0.3	--	--	8	"	"	2100	Δ	O	O	O	O	O
	3	0.3	--	Ni 0.5	8	"	"	2500	O	Δ	O	O	O	O
	4	0.3	--	B 0.07	10	"	"	2500	O	O	O	O	O	O
	5	0.3	--	Fe 0.1, P 0.02	9	"	"	3200	O	O	O	O	O	O
	6	--	0.3	--	12	"	"	2500	Δ	O	O	O	O	O
	7	--	0.2	Mg 0.05	13	"	"	2200	Δ	O	O	O	O	O
	8	--	0.2	Ag 0.02	12	"	"	2000	Δ	O	O	O	O	O
	9	--	0.2	Be 0.15	12	"	"	2100	O	O	O	O	O	O
	10	0.6	0.3	--	13	"	"	4600	O	O	O	O	O	O
	11	0.6	0.1	Sn 0.3	10	"	"	4100	O	Δ	O	O	O	O
	12	0.6	0.1	Co 0.3	13	"	"	4000	O	Δ	O	O	O	O
	13	0.4	0.05	Ti 0.2	10	"	"	3100	O	Δ	O	O	O	O
	14	0.4	0.05	Si 0.1	11	"	"	3200	Δ	O	O	O	O	O
	15	0.3	0.05	Y 0.2	12	"	"	3500	Δ	O	O	O	O	O
	16	0.3	0.05	Mn 0.2, Cd 0.1	11	"	"	2200	O	Δ	O	O	O	O
	17	0.3	0.05	Zn 0.1, Ge 0.1	10	"	"	2400	Δ	O	O	O	O	O
Compara- tive examples	18	2.5	--	--	11	"	"	12100	O	x	Δ	Δ	Δ	x
	19	0.005	--	--	9	"	"	85	x	O	O	O	O	x
	20	0.6	--	Fe 12	10	"	"	14400	O	x	x	Δ	Δ	x
	21	0.6	--	Zn 15	18	"	"	3900	O	x	O	O	x	x
	22	0.3	--	Ni 0.5	76	No seal	"	2500	O	Δ	Δ	x	x	x
	23	0.3	--	Ni 0.5	72	"	No	2100	Δ	Δ	Δ	x	x	x
	24	--	0.3	Mg 0.03	66	"	"	2000	x	O	Δ	x	x	x
	25	0.6	0.1	--	75	"	Yes	3200	O	O	Δ	x	x	x
	26	0.6	0.1	--	70	"	No	3400	x	O	Δ	x	x	x
	27	0.6	0.3	--	13	Seal	Yes	4600	Δ	O	x	O	O	x
	28	0.4	0.05	Ni 0.5	11	"	"	3300	Δ	Δ	x	O	O	x
Average size of precipitations of 0.5 – 5.0 μm														

Average size of precipitations of 0.5 – 5.0 μm

[Results of the Invention]

The present invention presents copper alloys with high electrical conductivity and even higher strength and good yield by using copper 0.01-2.0 wt% chromium alloy, copper – 0.005 – 1.0 wt% zirconium alloy or copper – 0.01 – 2.0 wt% chromium – 0.005 – 1.0 wt% zirconium alloy.

4. Brief Description of the Figures

Figure 1 is a block diagram of production of the copper alloys of the present invention.

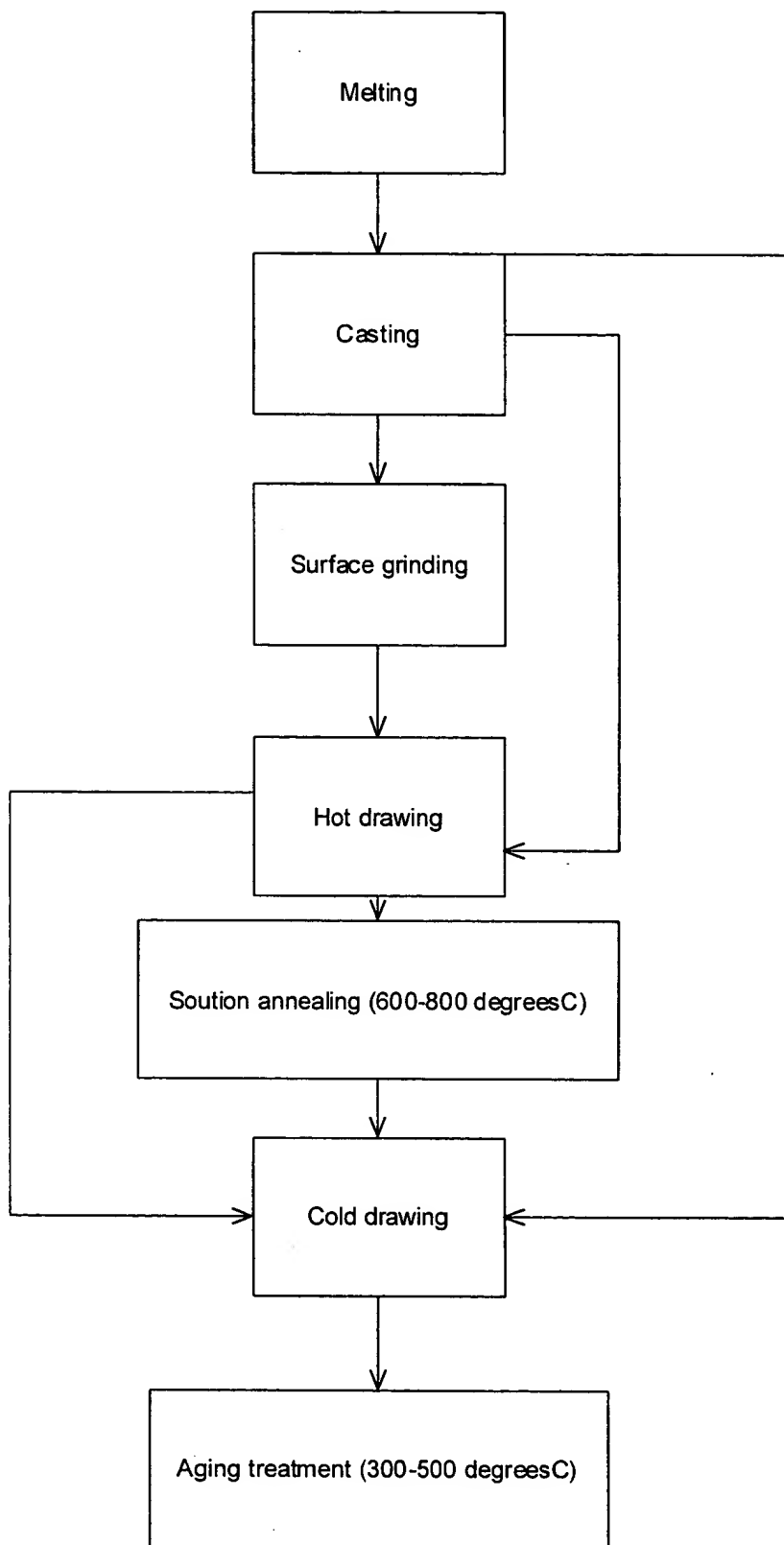


Fig. 1

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-193233

⑤ Int. Cl.³
C 22 C 9/00識別記号
C C A庁内整理番号
6411-4K

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 銅合金

東京都港区虎ノ門1-26-5 東京芝浦電気株式会社港分室内

⑯ 特 願 昭58-65265

⑰ 発 明 者 手島光一

⑱ 出 願 昭58(1983)4月15日

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 菅井普三

⑲ 発 明 者 藤原鉄雄

横浜市磯子区新杉田町8 東京芝浦電気株式会社横浜金属工場内

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦電気株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 山根茂美

⑳ 出 願 人 株式会社東芝

横浜市磯子区新杉田町8 東京芝浦電気株式会社横浜金属工場内

川崎市幸区堀川町72番地

⑲ 発 明 者 待鳥晴香

㉑ 代 理 人 弁理士 則近憲佑 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 銅合金

2. 特許請求の範囲

(1) クロム、ジルコニウムのいずれか又は双方を選択し、クロムの成分が0.01~2.0 wt%、ジルコニウムの成分が0.005~1.0 wt%になるように含有させた銅合金。

(2) 銅-0.01%~2.0 wt%クロム合金、銅-0.005~1.0 wt%ジルコニウム合金又は銅-0.01~2.0 wt%クロム-0.005~1.0 wt%ジルコニウム合金に、第一群の元素と第二群の元素のいずれか又は双方から1種又は2種以上選択し、含有させた特許請求の範囲第1項に記載の銅合金。

第一群の元素: $\begin{Bmatrix} \text{Ni, Sn, Fe, Co, Zn, Ti, Be,} \\ \text{B, Mg, P, Ag, Si, Mn, Cd, Al} \end{Bmatrix}$
希土類元素, Ca, La 第二群の元素: $\begin{Bmatrix} \text{Nb, V, Hf, Mo, W, Y, La, Ta,} \\ \text{Ga} \end{Bmatrix}$ (3) 分散物の大きさは50 μm 以下である特許請求の範囲第1項に記載の銅合金。(4) 大きさが0.5~50 μm の分散物の分布は、100~100000個/ mm^2 である特許請求の範囲第1項に記載の銅合金。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は導電性と強度とを兼備した銅合金に関する。

(発明の技術的背景とその問題点)

析出硬化型銅合金は、導電率が高くかつ強度も高い金属材料であって、各種の製品に用いられている。この種の合金の強度は溶体化温度を高くする程向上して行くものである。しかし溶体化温度が980℃をこえると、合金の結晶粒が粗大化し、加工時に肌荒れ現象が生じ、外観不良を起す。このような不良を起さず、更に強度の高い材料が要求された。そして種々の物質をこれらの銅合金に添加したものが試みられたが、材料の強度と導電率とは、相反する特性

であるので、高導電率にして、かつ一層強度の高い金属材料は仲々に得られなかった。又、添加元素が活性であると、なかなか良好な製品が歩留り良くできないという問題もあった。

(発明の目的)

本発明の目的は、上記の点を考慮して、高導電率にしてかつ強度が一層高い特性を有し、かつ歩留の良好な銅合金を提供するものである。

(発明の概要)

本願発明者らは、析出硬化型銅合金を研究した結果、Cr銅、Zr銅、Cr-Zr銅系の合金、望ましくはCu-0.01~2.1wt%Cr合金、Cu-0.005~1.0wt%Zr合金又はCu-0.01~2.0wt%Cr-0.005~1.0wt%Zr合金を提供することにより、上記の目的を達成できることがわかった。

更に、上記合金に各種添加物を適量添加することにより上記目的がより容易に達成できることが分った。

更に上記合金に適切な析出物を分布させるこ

とにより上記目的が容易に達成できることが分った。

更に上記合金に適切な製造法を適用することにより上記目的が容易に達成できることが分った。

以下それぞれについて述べる。

まず本発明の銅合金の製造法を述べる。第1図はその製造法の工程図である。

本工程は銅造工程と溶体化工程と冷間加工工程に特長を有し、他の工程に関しても、本発明の為に種々工夫がなされている。

先ず、溶解工程では酸素が低い方が好ましく具体的には100ppm以下、更には80ppm以下、更には60ppm以下が好ましい。これは、本発明の銅合金が酸素と親和力の強いCrやZrを含んでいるので、酸化物等の非金属介在物を生成しやすいからである。この非金属介在物は、表面欠陥(ハガレ、キズ、フクレ、ワレ等)、メッキ性(例えばAg、Ni、Sn、ハンダ等のメッキ)、繰返し曲げ性、導電率及び

強度に悪影響を与える。したがって、酸素を低下させることにより、これらの問題を解決できる。

酸素の低下方法としては、下記の6つの方法がある。

- (1) カーボンルツボ又はマグネシア等のスタンプルツボを用いて溶解する場合、溶解素材又は溶湯中にカーボンを入れることが好ましい。
- (2) (1)において用いるカーボンは高純度(90%以上の純度)が好ましく、超高純度カーボン(95%以上の純度)であれば更に好ましい。
- (3) リターン材に含まれる酸素親和力の強い成分元素を積極的に脱酸に利用する為に容易にリターン材を投入するのが好ましい。
- (4) 母合金に含まれるガス、不純物の混入を避ける為に、溶解素材(銅地金)の溶け落ち後母合金を投入し、その後Zrを添加するのが好ましい。

- (5) 脱酸のための添加と成分元素としての添加の為にZrを複数に分けて投入するのが好ましい。

- (6) 溶解素材(銅地金)の溶け落ち後、溶湯表面を不活性ガスでおおうのが好ましい。

以上のような手段で酸素を低下させることにより、添加元素の歩留りも向上できる。

一方酸素が低下することにより、水素が増加するが、この水素も低く抑えた方が好ましく、具体的には10ppm以下、更には5ppm以下、更には3ppm以下が好ましい。これは熱処理の際フクレを発生させる原因となる為である。

水素量を低下させる方法としては銅地金に電線銅を添加する方法が好ましい。

以上のように、酸素量、水素量を低下させる溶解法を用いることにより、表面欠陥が少なくメッキ性、繰返し曲げ性、導電率及び強度が良好な銅合金が得られ、本発明のクロム、ジルコニウム銅合金には、非常に有効である。

次に鑄造工程について述べる。本発明の銅合

金はZr、Crを含んでいる為、インゴット表面への介在物巻込みやインゴット表面の湯シワ、割れを起しやすい。したがって、鋳造経路(例えばトム、タンディッシュ、ロート等)や鋳型を不活性ガスでシールすることが好ましい。又、合金中の分散物を小さくすることにより、繰返し折り曲げ性が向上する。この為に鋳込み速度は50/秒以上、更には100/秒以上、更には150/秒以上が好ましい。そして、この方法としては連続鋳造の適用が好ましく、経済的にも効果がある。又、Cr、Zr、その他添加元素の粗大晶出を防ぐ為に溶湯を急冷することが好ましい。この方法は、鋳造と溶体化熱処理を同時に行なえ、加工性の向上のほかに工程の短縮も計ることができる。

したがって、この鋳造法は、インゴットの湯シワ、割れ、介在物巻込みが防止できやすく、又特定組織を得やすいので、本発明の目的の銅合金がえられやすい。

次に面削工程について述べる。鋳造工程後、

である溶体化処理をもちいることにより、強度、延性、繰返し曲げ性、導電率が良好な銅合金が得られることがわかった。又、溶体化の際、冷却速度は速いほど強度に効果があり、具体的には空冷、更には水冷が好ましいこともわかった。又、この方法は温度をあまり上げないで済む為、エネルギー的にも有利である。この溶体化工程は、鋳造工程又は熱間加工工程にも含ませることが可能であり、その場合工程の短縮になる。

以上のように溶体化温度と冷却速度を制御することにより、高強度で高導電性となる組織の銅合金を得ることができる。

次に冷間加工工程について述べる。本発明ではこの工程を取り入れることにより、一層強度が高く、繰返し曲げ特性が良好な銅合金が得られる。加工率は大きい方が好ましく、具体的には70%~99%、更には80%~95%、更には85%~90%が好ましい。この冷間加工は、銅合金に加工硬化及び析出物微細化を行かせ、強度、繰返し曲げを向上させることがで

インゴットに表面割れ、湯シワが生じた場合、それを除去する方が最終製品の歩留りを向上でき好ましい。但し、湯シワ等の表面欠陥がなければこの工程は省略してもよい。

次に熱間加工について述べる。この工程は加工品を所望の寸法までもっていく工程であるが、熱間加工の最終温度を600℃~850℃、好ましくは700℃~820℃、更に好ましくは750℃~800℃にし、その後急冷することにより、熱間加工と溶体化処理を兼ねることができ、工程の簡略化が可能である。この際最終温度が高すぎると、銅合金の導電性を低下させ、一方低すぎると、強度を低下させる。したがって、この工程が溶体化工程を兼ねる場合、この工程の最終温度を上記の範囲にすることにより、高強度で高導電性の銅合金が得られる。

次に溶体化処理工程について述べる。本発明者らは、実験研究した結果、溶体化温度が600℃~850℃、好ましくは700℃~820℃、更に好ましくは750℃~800℃

きるが、加工率が高すぎると、延性が低下し、一方低くすぎると強度がでない。

次に時効処理工程について述べると、この工程は前の冷間加工工程と組み合わせて300℃~500℃、好ましくは350℃~500℃、更に好ましくは400℃~450℃の温度で時効することにより、銅合金に強度、導電性及び靱性を与えることができる。この際、温度が高すぎると軟化し、一方、低すぎると歪がとれず繰返し曲げ性が低下する。

したがって、この冷間加工工程及び時効処理工程では、加工率、時効温度を制御することにより、強度、繰返し曲げ、延性及びエッチング性に好ましい組織を得ることができる。したがって、本発明の銅合金を以上の方法を用いることにより、一層高強度にして、かつ高導電性の特性を有し、かつ歩留りが良好な銅合金を提供できる。

次に分散物の大きさおよび分布について説明する。本発明でいう分散物の大きさとは、分散

物を顕微鏡で見た際、その分散物を含む最小円の直径をいう。本発明では分散物の大きさを50 μm 以下とすることが望ましい。これは析出物が大きすぎると折り曲げ性及びエッチング性を低下させる為である。又、0.5～50 μm の析出物の分布を100個/mm²～100000個/mm²とすることが望ましい。これは機械的特性に実質的に影響を与える析出物の大きさは0.5～50 μm であり、その大きさの析出物が多すぎると、折り曲げ性が低下し、一方少なすぎると、強度及びメッキ性が低下する為である。なお、析出物は上記の大きさ及び分布の範囲どちらかを満足すれば良好な折り曲げ性、エッチング性及び強度が得られるが、両方満足する方が更に好ましい。

したがって、銅合金の組織を上記の如くすることにより、メッキ性、エッチング性、導電率、繰返し曲げ性、強度が良好な銅合金を提供できる。

析出物の大きさ、および分布を上述のように

いるので、折り曲げ性および硬度等の極めて良好な銅合金となる。

次に成分について述べる。Zr、Crを添加し、分散させることにより、導電性を低下させず、強度を向上させることができるが、量が多すぎると、導電性及び加工性が低下し、一方少なすぎると強度及び耐熱性が不足する。したがって、これらの合金に関してはCrが2%以下例えば0.01～2.0 wt%、Zrが1.0%以下例えば0.005～1.0 wt%の範囲が好ましい。又Cr、Zrは非常に活性な金属であり、酸素との親和力が大きく、溶解の際酸化物を形成させやすく、又メッキ性も低下させやすい。したがって、特に製造法の歩留りやメッキ性を求める場合は、Cr量は0.01～0.4 wt%、Zr量は0.005～0.1 wt%の範囲が好ましい。又Zr、Cr量を減し、不活性な他の元素を添加することにより、強度と導電性を保ちつつ、かつ製造しやすい銅合金を提供できる。Cu-Cr合金、Cu-Zr合金、Cu-Cr-Zr合金のうち

するためには次に述べる方法により製造する。

まずCr、Zr等を含有するCu合金を次のように例えば連続鋳造法により鋳造する。すなわち溶湯温度1000～1400℃、好ましくは1100～1300℃、更に好ましくは1150～1250℃より溶解鋳造を開始し、冷却速度が5℃/秒以上、好ましくは10℃/秒以上、更に好ましくは15℃/秒以上で凝固させる。冷却速度が遅すぎると、析出物が大きくなるので好ましくない。

次に熱間圧延及び冷間圧延を施したのち、溶体化熱処理を行ない、加工率が70%～99%、好ましくは80%～95%、更に好ましくは85%～90%の冷間圧延等の冷間加工により所定の大きさに仕上げて、300～550℃、好ましくは350℃～500℃、更に好ましくは400～450℃で数時間加熱することにより時効硬化処理を行なう。

このようにして製造された銅合金は、Cu合金中に析出物が細かく、かつ均一に分散されて

では、この順に高温強度が高く、リードピン、リードフレームのような高温強度を求められる材料には適当である。

次に添加成分を加えた銅合金について述べる。Cu-Cr合金、Cu-Zr合金又Cu-Cr-Zr合金は要求特性に応じ下記の第1群元素又は/および第2群元素を添加することにより、更に本発明の目的を達成しやすい銅合金を提供できる。

第1群の元素とは、Ni, Sn, Fe, Co, Zn, Ti, Be,
B, Mg, P, Ag, Si, Mn, Cd, Al,
希土類元素, Ca, Ga

である。

第2群の元素とは、Nb, V, Hf, Mo, W, Y, La, Ta,
Ga

である。

先ず、第1群元素について説明する。これらの素に関して、本願発明者らは上記の成分のCu-Zr合金、Cu-Cr合金、Cu-Cr-Zr

合金に下記の成分範囲の第1群元素を添加することにより、その複合効果として、本発明の目的を達しえる鋼合金を提供できることがわかった。

この成分範囲として、Niは0.005～10 wt%、更には0.05～5.0 wt%、更には0.1～2.0 wt%が好ましい。これはNiを添加することにより、強度を向上させることができるが、多すぎると導電性を低下させ、一方少なすぎると効果がでない為である。

Sn含有量は、0.005～10 wt%、更には0.05～5.0 wt%、更には0.1～2.0 wt%が好ましい。これはSnを添加することにより、強度を向上させることができるが、多すぎると導電性を低下させ、一方少なすぎると効果がでない為である。

Pb含有量は0.005～5.0 wt%、更には0.01～1.0 wt%、更には0.05～0.5 wt%が好ましい。これはPbを添加することにより、強度を向上させることができるが、多すぎると

Ba量は0.001～2.0 wt%、更には0.01～1.0 wt%、更には0.05～0.5 wt%が好ましい。これはBaを添加することにより、強度が向上するが、量が多すぎると、価格が増加し、一方少なすぎると効果がでない為である。

B量は0.001～1.0 wt%、更には0.01～0.5 wt%、更には0.05～0.5 wt%が好ましい。これはBを添加することにより、強度向上や結晶粒粗大化防止が可能となるが、量が多すぎると加工性が低下し、一方少なすぎると効果がでない為である。

Mg量は0.001～2.0 wt%、更には0.01～0.5 wt%、更には0.01～0.1 wt%が好ましい。これはMgを添加することにより、強度及び脱酸が向上するが、量が多すぎると、導電性及び加工性が低下し、一方少なすぎると効果がでない為である。

P量は0.001～1.0 wt%、更には0.005～0.2 wt%、更には0.01～0.05 wt%が好ましい。Pを添加することにより、強度及び脱酸

導電性及びハンダ耐候性を低下させ、一方少なすぎると効果がでない為である。

C含有量は、0.005～5.0 wt%、更には0.01～1.0 wt%、更には0.05～0.5 wt%が好ましい。これは、Cを添加することにより、強度を向上させることができるが、多すぎると導電性を低下させ、一方少なすぎると効果がでない為である。

Zn含有量は0.005～10 wt%、更には0.01～2.0 wt%、更には0.05～0.5 wt%が好ましい。これはZnを添加することにより、強度が向上するが、量が多すぎるとハンダ耐候性が低下し、一方少なすぎると効果がでない為である。

Ti含有量は0.005～5.0 wt%、更には0.05～1.0 wt%、更には0.05～0.5 wt%が好ましい。これは、Tiを添加することにより、強度向上や結晶粒粗大化防止が可能となるが、量が多すぎると、導電性が低下し、一方少なすぎると効果がでない為である。

力が向上するが、量が多すぎると導電性及びハンダ耐候性が低下し、一方少なすぎると効果がでない為である。

Ag量は0.001～3.0 wt%、更には0.005～0.5 wt%、更には0.01～0.05 wt%が好ましい。これは、Agを添加することにより、強度が向上するが、量が多すぎると、価格が増加し、一方少なすぎると効果がでない為である。

Si量は0.001～5.0 wt%、更には0.01～0.5 wt%、更には0.02～0.1 wt%が好ましい。これはSiを添加することにより、強度向上、脱酸力向上及び結晶粒粗大化防止が可能となるが、量が多すぎると導電性が低下し、一方少なすぎると効果がでない為である。

Mn量は0.001～10 wt%、更には0.01～1.0 wt%、更には0.02～0.1 wt%が好ましい。これはMnを添加することにより、強度及び脱酸力が向上するが、量が多すぎると、導電性が低下し、一方少なすぎると効果がでない為である。

Cd量は0.001~5.0 wt%、更には0.01~0.2 wt%、更には0.02~0.1 wt%が好ましい。これはCdを添加することにより、強度が向上するが、量が多すぎると価格の増加や加工性の低下をきたし、一方少なすぎると効果がでない為である。

Al量は0.001~1.0 wt%、更には0.005~1.0 wt%、更には0.05~0.5 wt%が好ましい。これは、Alを添加することにより、強度及び脱酸力が向上するが、量が多すぎると導電性及び加工性が低下し、一方少なすぎると効果がでない為である。

希土類元素量は、0.001~2.0 wt%、更には0.05~0.5 wt%が好ましい。これは希土類元素を添加することにより、強度及び脱酸力が向上するが、量が多すぎると価格の増加や加工性の低下をきたし、一方量が少なすぎると効果がでない為である。

Ca量は、0.001~1.0 wt%、更には0.01~0.1 wt%が好ましい。これはCaを添加する

ことにより、脱酸力及び切削性が向上するが、量が多すぎると、加工性が低下し、一方少なすぎると効果がでない為である。

Ga量は0.001~5.0 wt%、更には0.01~0.1 wt%が好ましい。これはGaを添加することにより、強度が向上し、又結晶粒の粗大化が防止できやすくなるが、量が多すぎると、導電性が低下し、一方少なすぎると効果がでない。

次に第2群元素について説明する。これらの元素も高強度高導電性銅合金の添加元素として好ましいものである。これらの元素は単独に使用されても、あるいは第1群の元素と併用されても、効果がある。

これは、Nbを添加することにより、強度が向上し、結晶粒の粗大化が防止できやすくなるが、量が多すぎると導電性及び加工性が低下し、一方少なすぎると効果がない。したがってNb量は0.005~5.0 wt%、更には0.01~0.5 wt%、更には0.1~0.5 wt%が好ましい。

Vを添加することにより、強度向上及び結晶

粒粗大化防止が可能であるが、量が多すぎると導電性及び加工性が低下し、一方少なすぎると効果がない。したがってV量は0.005~5.0 wt%、更には0.01~0.5 wt%、更には0.1~0.5 wt%が好ましい。

Hfを添加することにより、強度向上及び結晶粒粗大化防止を可能とするが、量が多すぎると、導電性及び加工性が低下し、一方少なすぎると効果がない。したがってHf量は0.005~5.0 wt%、更には0.01~0.5 wt%、更には0.05~0.5 wt%が好ましい。

Moを添加することにより、強度向上及び結晶粒粗大化防止が可能となるが、量が多すぎると、価格増加及び加工性低下をきたし、一方少なすぎると効果がない。したがってMo量は0.001~2.0 wt%、更には0.05~0.5 wt%が好ましい。

Wを添加することにより、強度向上及び結晶粒粗大化防止が可能となるが、量が多すぎると価格増加及び加工性低下をきたし、一方少なすぎ

ると効果がない。したがってW量は0.001~2.0 wt%、更には0.05~0.5 wt%が好ましい。

Yを添加することにより、強度及び脱酸力が向上するが、量が多すぎると価格増加及び加工性低下をきたし、一方少なすぎると効果がない。したがって、Y量は0.001~2.0 wt%、更には0.05~0.5 wt%が好ましい。

Laを添加することにより、強度及び脱酸力が向上するが量が多すぎると、価格増加及び加工性低下をきたし、一方少なすぎると効果がない。したがってLa量は0.001~2.0 wt%、更には0.01~0.5 wt%、更には0.01~0.1 wt%が好ましい。

Taを添加することにより、強度向上及び結晶粒粗大化防止が可能となるが、量が多すぎると導電性低下及び価格増加をきたし、一方少なすぎると効果がない。したがってTa量は0.001~2.0 wt%、更には0.05~0.5 wt%が好ましい。

Gaを添加することにより、強度向上及び結

晶粒粗大化防止が可能となるが、量が多すぎると導電性が低下し、一方少なすぎると効果がない。したがってGa量は0.001~5.0 wt%、更には0.01~0.1 wt%が好ましい。

Sbを添加することにより、強度向上及び結晶粒粗大化防止が可能となるが、量が多すぎると導電性及び加工性が低下し、一方少なすぎると効果がない。したがってSb量は0.001~5.0 wt%、更には0.01~0.1 wt%が好ましい。

以上第1群元素及び第2群元素について述べたが、これらの元素は、銅合金の求められる特性により、適宜選択されると良い。求められる特性としては、例えばメッキ性、導電性、折り曲げ性、耐熱性及び機械的強度等があるが、例えばメッキ性及び強度が重視される場合、添加元素としてMg, Mn, Y, La等を選べば良く、又折り曲げ性及び強度が重視される場合、添加元素としてNb, V, Hf, Al, Ge, Ga, Sb等を選べば良い。

そして、これらの特性が求められる製品とし

ては、例えばリードフレーム、リードピン、高強度導電線、鋳造用銅型、連鋳用銅型、非晶質合金製造用ロール、抵抗溶接用電極、熱交換器用部品(フィン、パイプ、隔壁等)、電池缶、裝飾部材、バイメタル、ガラス成形用部材、真空容器、溶接トーチ、リード線等がある。

以上述べてきた好ましい成分、製法、組織、用途の代表例を第1表に示す。

なお、Crが0.3~0.7 wt%で、Zrが0.1未満のCu-Cr-Zr合金及びCrが0.3未満でZrが0.1~0.5 wt%のCu-Cr-Zr合金に関しても同様に好ましい特性、組織が得られた。

以下余白

第1表
好ましい代表例

成 分	製 造 条 件	特 性	組 織	用 途 (その他)
Cu-Cr-Zr 0.5~1.0 0.5~1.0	溶体化 冷間加工 時効 700~800℃→70%以上→400~500℃ 好ましくは 好ましくは 好ましくは 700~750℃ 85~90 450~500℃	導電性 △ (強度) ◎ 耐熱性 △ くり返し曲げ性 △ メッキ性 ハンダ性 △	△	電極材料、溶接トーチ バネ材料
Cr-Zr Cu-Cr-Zr 0.3~0.7 0.1~0.5	溶体化 冷間加工 時効 700~800℃→70%以上→400~500℃ 好ましくは 好ましくは 750~800℃ " →400~450℃	導電性 ◎ (強度) ◎ 耐熱性 ◎ くり返し曲げ性 ◎ メッキ性 ハンダ性 ◎	◎	導電線全般(") 真空容器 銅型 バイメタル
Cu-Cr-Zr 0.3未満 0.1未満	溶体化 冷間加工 時効 750~850℃→70%以上→350~450℃ 好ましくは 好ましくは 800~850℃ " 350~400℃	導電性 ◎ (強度) △ 耐熱性 △ くり返し曲げ性 △ メッキ性 ハンダ性 ◎	○	導電線全般 (架線、ケーブル、より線)
A Cu-Cr-Zr 0.5~1.0 0.5~1.0 (Si, Ge, Mg, B, Ag) 0.001~0.10	溶体化 冷間加工 時効 700~800℃→70%以上→400~550℃ 好ましくは 好ましくは 700~750℃ " 450~500℃	導電性 △ (強度) ◎ 耐熱性 ◎ くり返し曲げ性 ○ メッキ性 ハンダ性 △	()	電極材料、溶接トーチ バネ材料
B Zr-X Cu-Cr-Zr 0.3~0.7 0.1~0.5 (Fe, Ni, P, Sn, Ag) Cd 0.005~1.0 +A (Ag除く)	溶体化 冷間加工 時効 700~800℃→70%以上→450~550℃ 好ましくは 好ましくは 750~800℃ " 450~500℃	導電性 ◎ 強度、耐熱性 ◎ くり返し曲げ性 ◎ メッキ性 ハンダ性 ◎	◎	導電線全般(") バイメタル 真空容器
C Cu-Cr-Zr 0.3以下 0.1以下 (Ti, Be, Co, Y, Al) Mn, Zn 0.005~3.0 +A	溶体化 冷間加工 時効 700~800℃→70%以上→450~600℃ 好ましくは 好ましくは 750~800℃ " 500~550℃	導電性 ○ 強度、耐熱性 ◎ くり返し曲げ性 ○ メッキ性 ハンダ性 ○	○	バネ材 電極材料

第2表に示す試料1～17を作成して、特性を調べ、その結果を第2表に示した。又、比較の為、試料18～28を実施例と同様に調べ、その結果を第2表に併記した。

この表から明らかなように、本発明の成分、組織、製造法を用いたCu合金は有効なことがわかる。1～17に示す組み合わせ以外の組み合わせについても同程度の効果が得られる。

以 下 余 白

第 2 表

No	化 学 成 分 (wt%)			製 造 方 法			組 織	特 性					
	Cr	Zr	そ の 他	O ₂ 含有量	アルゴンシール	溶体化および 時効熱処理		分散物の分布(μ)	強度	導電率	繰返し曲げ	メッキ性	総合評価
本 発 明 の 実 施 例	1	0.6	-	-	11	シールあり	あり	3800 P/mm ²	○	○	○	○	○
	2	0.3	-	-	8	"	"	2100	△	○	○	○	○
	3	0.3	-	Ni 0.5	8	"	"	2500	○	△	○	○	○
	4	0.3	-	B 0.07	10	"	"	2500	○	○	○	○	○
	5	0.3	-	Fe 0.1, P 0.02	9	"	"	3200	○	○	○	○	○
	6	-	0.3	-	12	"	"	2500	△	○	○	○	○
	7	-	0.2	Mg 0.05	13	"	"	2200	△	○	○	○	○
	8	-	0.2	Ag 0.02	12	"	"	2000	△	○	○	○	○
	9	-	0.2	Be 0.15	12	"	"	2100	○	○	○	○	○
	10	0.6	0.3	-	13	"	"	4600	○	○	○	○	○
	11	0.6	0.1	Sn 0.3	10	"	"	4100	○	△	○	○	○
	12	0.6	0.1	Co 0.3	13	"	"	4000	○	△	○	○	○
	13	0.4	0.05	Ti 0.2	10	"	"	3100	○	△	○	○	○
	14	0.4	0.05	Si 0.1	11	"	"	3200	△	○	○	○	○
	15	0.3	0.05	Y 0.2	12	"	"	3500	△	○	○	○	○
	16	0.3	0.05	Mn 0.2, Cd 0.1	11	"	"	2200	○	△	○	○	○
	17	0.3	0.05	Zn 0.1, Ge 0.1	10	"	"	2400	△	○	○	○	○
比 較 例	18	2.5	-	-	11	"	"	12100	○	×	△	△	×
	19	0.005	-	-	9	"	"	85	×	○	○	○	×
	20	0.6	-	Fe 12	10	"	"	14400	○	×	×	△	×
	21	0.6	-	Zn 15	18	"	"	3900	○	×	○	×	×
	22	0.3	-	Ni 0.5	76	シールなし	"	2500	○	△	△	×	×
	23	0.3	-	Ni 0.5	72	"	なし	2100	△	△	△	×	×
	24	-	0.3	Mg 0.03	66	"	"	2000	×	○	△	×	×
	25	0.6	0.1	-	75	"	あり	3200	○	○	△	×	×
	26	0.6	0.1	-	70	"	なし	3400	×	○	△	×	×
	27	0.6	0.3	-	13	シールあり	あり	4600	△	○	×	○	×
	28	0.4	0.05	Ni 0.5	11	"	"	3300	△	△	×	○	×

(*) 0.5～5.0 μmの分散物の平均径

(発 明 の 効 果)

本発明は銅 - 0.01 ~ 2.0 wt%クロム合金、
銅 - 0.005 ~ 1.0 wt%ジルコニウム合金又は
銅 - 0.01 ~ 2.0 wt%クロム - 0.005 ~ 1.0
wt%ジルコニウム合金を用いることにより、高
導電率にてかつ強度が一層高い特性を有し、か
つ歩留が良好な銅合金を提供できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の銅合金の製造工程図である。

代理人弁理士 則 近 憲 佑 (ほか1名)

第 1 図

